

BW

\* L6 ANSWER 7 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS  
Full-text  
 AN 118:90352 HCA

TI Aromatic conjugated nonlinear optical material  
 IN Takeya, Yutaka  
 PA Teijin Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 04198924	A2	19920720	JP 1990-325413	19901129

OS MARPAT 118:90352

AB The material comprises a solid soln. of carboxylic acid  
 $XArY(CH:CH)_nCH:C(CN)CO_2H$  ( $n = 0, 1, 2$ ;  $Ar = C_5-14$  arom. group;  $X, Y = R_{10}, R_{2R3N}, R_{4S}, CN, NO_2, CO_2R_5, OCOR_6, CONR_7R_8, NR_9COR_{10}, R_{11}$ ;  $R_1-11 = C_1-8$  hydrocarbon residue, H) and an indole carboxylic acid  
 $R_{50}(Ind)(CH:CH)_mCH:C(CN)CO_2H$  ( $Ind = indole$  residue;  $R_{50} = R_{51R_{52N}}, R_{53O}, R_{54S}, CN, NO_2, CO_2R_{55}, OCOR_{56}, CONR_{57R_{58}}, NR_{59COR_{60}}, R_{61}$ ;  $R_{51-61} = C_1-8$  hydrocarbon residue;  $m = 0-2$ ).

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-198924

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 02 F 1/35

識別記号  
5 0 4

庁内整理番号  
7246-2K

⑭ 公開 平成4年(1992)7月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 芳香族共役基を有する非線形光学材料

⑯ 特 願 平2-325413

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 竹 谷 豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑳ 代 理 人 弁理士 前田 純博

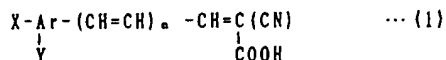
明 細 書

1. 発明の名称

芳香族共役基を有する非線形光学材料

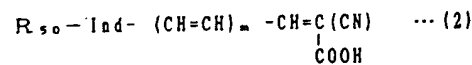
2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(1)



[但し、nは0、1または2を表わす。Arは炭素数5～14の芳香族基を表わす。X、Yは、 $\text{R}_1-\text{O}-$ で表わされるエーテル基、 $\text{R}_2\text{R}_3\text{N}-$ で表わされるアミノ基、 $\text{R}_4-\text{S}-$ で表わされるチオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{OCOR}_6$ で表わされるエステル基、 $-\text{CONR}_7\text{R}_8$ 、 $-\text{NR}_9\text{COR}_{10}$ で表わされるアミド基、 $-\text{R}_{11}$ で表わされる炭化水素基( $\text{R}_1 \sim \text{R}_{11}$ は、同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基、または水素原子を表わす)から選ばれ

る官能基で、同じでも異なってもよい。]  
で表わされるカルボン酸と  
下記一般式(2)



[但し、式中Indはインドール残基を表わし、 $\text{R}_{50}$ は $\text{R}_{51}\text{R}_{52}\text{N}-$ で表わされるアミノ基； $\text{R}_{53}-\text{O}-$ で表わされるアルコキシ基； $\text{R}_{54}-\text{S}-$ で表わされるアルキルチオ基；シアノ基；ニトロ基； $-\text{COOR}_{55}$ もしくは $-\text{OCOR}_{56}$ で表わされるエステル基； $-\text{CONR}_{57}\text{R}_{58}$ もしくは $-\text{N}(\text{R}_{59})\text{COR}_{60}$ で表わされるアミド基； $\text{R}_{61}$ で表わされる炭化水素基または水素原子；(ここで、 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{61}$ は同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基を表わす)を示し、nは0～2の整数を示す。]  
で表わされるインドール環を含むカルボン酸との固溶体からなることを特徴とする非線形光学

材料。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、非線形光学材料分野、さらに詳細には大きな二次の非線形光学物性を有する有機芳香族系材料に関する。

#### 〔従来の技術〕

非線形光学効果とは、例えばレーザ光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単位一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果があらわれることを示す。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を $1/2$ の波長変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には光データ／情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは

は光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。一般に、この分野においては $\text{LiNbO}_3$ を中心に、無機材料が研究検討されているが、無機材料はその性能指数があまり大きくないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が大きい、安定性が低いなどの難点から所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴うことなどの欠点があった。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。これは、有機物の応答が主として $\pi$ 電子系の分極に準拠するので、非線形光学効果が大きく、かつ応答速度も大きいことが確かめられ報告されている。例えば、エイシーエスシンボジュウムシリーズ233巻 (ACS Symposium Series Vol. 233, 1983) に数多くの報告例がなされている。

本発明で問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子または結晶で対称中心が存在すると顕在化しない。この理由のため

に有機物では分子のレベルでは大きな分子非線形感受率を有していても、固体化、結晶化の段階ではその大きい非線形感受率を発現させる背景となる分極の効果の故に、より安定な中心対称のある構造が優先的に形成され、このために光学素子として二次の非線形光学効果が全く発現されないという問題点があった。

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、逆に共役長さが長くなると吸収波長は、長波長側に移り、入射光の $1/2$ 波長に対応するようになる。そうなると発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、光学的な変性の発生、あるいは熱エネルギーの吸収による燃焼が生起することがある。従って、単純に共役長さを延長することは有利でないことが多い。例えば下記式(1)で示されるようなカルボキシル基、シアノ基のごとく電子吸引性の大きい基と、更にベンゼン環に種々の置換基を導入することで、分子分極を増大させた化合物は、環内の

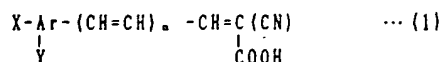
電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際にはその分子分極の大きさのために反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。一般に生成する結晶の構造を制御することは困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難しい。

この困難を克服するために本発明者は先に光学活性のキラル構造を利用する発明を出願し(特願昭63-72081号、特願昭63-72080号)、分子レベルでの非線形感受率をそのまま結晶構造に発現させることにも成功している。

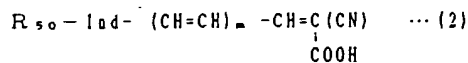
一方、高い二次の非線形光学特性を有する代表的な材料として、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)がある。この化合物は本来大きい分子非線形感受率を有するp-ニトロアニリンが、分極効果で結晶化に際して反転対称中心を形成するために、メチル基を導入することでこの形成を抑制するために開発された材料である。このように電子供与基と電子受容基とが相互に芳香環の中

心に対象の位置にある時には、その電子の流れの効果のために、本質的に大きい非線形光学性能が予測されるにも拘らず、上の理由により実際に非線形光学、特に二次の非線形光学特性が発現することが著しく困難になることが多い。ところが、このように各々独立では、対称中心を有する構造を発現するのに対して、本発明者は鋭意研究の結果、双極子の相互の寄与の組合せを勘案することにより、非対称構造が発現することを見出し本発明に到達した。

即ち、本発明は下記一般式(1)



[但し、 $n$ は0、1または2を表わす。Arは炭素数5～14の芳香族基を表わす。X、Yは、 $\text{R}_1-\text{O}-$ で表わされるエーテル基、 $\text{R}_2\text{R}_3\text{N}-$ で表わされるアミノ基、 $\text{R}_4-\text{S}-$ で表わされるチオエーテル基、ニトリル基、ニトロ基、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{OCOR}_6$ で表わされるエステル基、 $-\text{CONR}_7\text{R}_8$ 、 $-\text{NR}_9\text{COR}_{10}$ で表わされるアミド基、 $-\text{R}_{11}$ で表わされる炭化水素基( $\text{R}_1 \sim \text{R}_{11}$ は、同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基、または水素原子を表わす)から選ばれる官能基で、同じでも異なっているもよい。]で表わされるカルボン酸と下記一般式(2)



[但し、式中Indはインドール残基を表わし、 $\text{R}_{50}$ は $\text{R}_{51}\text{R}_{52}\text{N}-$ で表わされるアミノ基； $\text{R}_{53}-\text{O}-$ で表わされるアルコキシ基； $\text{R}_{54}-\text{S}-$ で表わされるアルキルチオ基；シアノ基；ニトロ基； $-\text{COOR}_{55}$ もしくは $-\text{OCOR}_{56}$ で表わされるエステル基； $-\text{CONR}_{57}\text{R}_{58}$ もしくは $-\text{N}(\text{R}_{59})\text{COR}_{60}$ で表わされるアミド基； $\text{R}_{61}$ で表わされる炭化水素基または水素原子；(ここで、 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{61}$ は同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基を表わす)を示し、 $n$ は0～2の整数を

示す。]

で表わされるインドール環を含むカルボン酸との固溶体からなることを特徴とする非線形光学材料に関する。

一般式(1)において、Arは炭素数5～14の芳香族基を示す。このArとしては、例えばピリジン、ベンゼン、ビフェニル、インデン、ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサントゲンから誘導される基を挙げることができる。就中ベンゼン、ナフタレンから誘導される基が好ましい。また、一般式(1)において、X、Yは前記基を示すが、例えばメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、フェノキシ基で表わされるエーテル基、アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ( $n$ -プロピル)アミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基等

のアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基、 $n$ -プロピルチオ基、フェニルチオ基などで表わされるチオエーテル基、シアノ基、ニトロ基、Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、 $n$ -プロピルエステル基、 $n$ -ブチルエステル基、フェニルエステル基のような $\text{COOR}_5$ で表わされるエステル基、あるいはアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような $\text{OCOR}_6$ で表わされるエステル基、Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のアンモニウムとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、プロピルアミド基、ジプロピルアミド基、ブチルアミド基、ジブチルアミド基、アニリド基のような $-\text{CONR}_7\text{R}_8$ で表わされるアミド基、あるいはホルミルアミド基、アセチルアミド基、プロピオニルアミド基、ブチリルアミド基、ベンゾイルアミド基のような $-\text{NR}_9\text{COR}_{10}$ で表わされるアミド基、あるいはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチ

ル基、*n*-ペンチル基のような炭化水素基が上げられ、好適には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、フェノキシ基で表わされるエーテル基、アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基で表わされるアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基などで表わされるチオエーテル基、シアノ基、ニトロ基、Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、フェニルエステル基のようなCOOR<sub>6</sub>で代表されるエステル基、あるいはアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のようなOCOOR<sub>6</sub>で表わされるエステル基、Arの芳香族基から誘導されるカルボン酸のアモニアとのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、アニリド基のようなCONR<sub>6</sub>Rで表わされるアミド基、あるいはホルミルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基のようなNR<sub>6</sub>COOR<sub>10</sub>で表わされるアミド基、あ

るいはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基のような炭化水素基である。

また、一般式(1)において、X、Yはいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は、-CH=CH-基と*p*-位または*o*-位にあることが好ましく、共に水素原子以外の場合は、*p*-位および*o*-位にあることが好ましい。

非線形光学効果を高めるためには、分子構造として大きな双極子を有することが必要であり、この目的のために一般式は、シアノ基、カルボキシ基を同一炭素原子上に存在させる。また、その分子分極が相互に干渉しあうためには、共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。このために、共役長は余り長くはならない。

一般式(1)で表わされるカルボン酸としては、例えば次の化合物を挙げることができる。

3-フェニル-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノ

プロベノン酸、3-(*p*-アミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジプロピルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-モノメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-モノエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸及びそれらの*m*-, *o*-置換誘導体；

3-(*p*-メトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-エトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ブチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ペンチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-*n*-ヘキシルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-デカノキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの*m*-, *o*-置換誘導体；

3-(*p*-メチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-エチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-プロピルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ブチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-*n*-ペンチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-*n*-ヘキシルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-デカンチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの*m*-, *o*-置換誘導体；

3-(*p*-シアノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*m*-シアノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*o*-シアノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-メチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-エチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの*m*-, *o*-置換誘導体；

3-(*p*-アセチルオキシフェニル)-2-シ

アノプロベノン酸, 3-(p-アロピオニルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

3-(p-ニトロフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(m-ニトロフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(o-ニトロフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-ジメチルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-ジアロピルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-ジブチルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

3-(p-アセチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-アロピオニルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

3-(p-メチルフェニル)-2-シアノプロ

ベノン酸, 2-シアノ-5-(p-アミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

2-シアノ-5-(p-メチルオキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-エチルオキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-アロピルオキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ブチルオキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

2-シアノ-5-(p-メチルチオフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-エチルチオフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-アロピルチオフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ブチルチオフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

2-シアノ-5-(p-シアノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

ベノン酸, 3-(p-エチルフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-アロピルフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-ブチルフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-n-ベンチルフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-n-ヘキシルフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(p-デカンフェニル)-2-シアノプロベノン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

で表わされる置換フェニル-2-シアノプロベノン酸誘導体,

2-シアノ-5-フェニル-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジメチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジアロピルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジブチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-モノメチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジ

エン酸, 2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-アロピルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体; 2-シアノ-5-(p-ニトロフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

2-シアノ-5-(p-ジメチルアミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジエチルアミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジアロピルアミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-ジブチルアミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(p-アミドフェニル)-

2,4-ペンタジエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビオニルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-メチルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

で表わされる置換フェニル 2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸誘導体、

2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジメチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミノフェニル)-

リエン酸、2-シアノ-7-(p-アロピルチオフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルチオフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-シアノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-アロピルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-アセチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-アロビオニルオキシフェニル)-2,4,

2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジアロピルアミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-アロピルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルチオフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルチオフェニル)-2,4,6-ヘプタト

6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-ジメチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジアロピルアミドフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-ニトロフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれのm-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、

2-シアノ-7-(p-プロピルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸, 2-シアノ-7-(p-ブチルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸, 及びそれらのm-, o-置換誘導体;

で表わされるフェニル置換 2,4,6-ヘプタトリエン酸誘導体,

3-(2-インドリル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(3-インドリル)-2-シアノプロベノン酸, 3-(5-クロロ-3-インドリル)-2-シアノプロベノン酸, 2-シアノ-5-(2-インドリル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(3-インドリル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-5-(5-クロロ-3-インドリル)-2,4-ペンタジエン酸, 2-シアノ-7-(3-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸, 2-シアノ-7-(2-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸, 2-シアノ-7-(5-クロロ-3-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸,

一方、一般式(2)において、好ましい例示化合

る。また、熔融からコンプレクスを形成する方法が、操作性の観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、余り高温で行うのは好ましくなく、作成する構成する化合物の低い方の変化温度一融点付近に設定することが、操作性からも安定性からも望ましい。

かくして得られたシアノカルボン酸系化合物とインドール環を含む化合物との固溶体は、結晶の形態をとり、成形性に優れ各種素子に賦形することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することができる。

#### [実施例]

以下に実施例を用いて、本発明を更に詳しく説明する。なお、実施例中%は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中第2高調波の発生の測定は、次のように行った。すなわち、エス・ケー・クルツ(S. K. Krutz)等によるジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス(J. Appl. Phys. 139巻3798ページ(1968年)中に記載されている方法に準拠して、本発明の粉末に対して行っ

物としては、3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸, 3-(2-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸, 5-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノペンタジエン酸-1,3, 5-(2-インドリル)- $\alpha$ -シアノペンタジエン酸-1,3, あるいはインドール環の4位, 5位, 7位の位置にニトロ基を置換した上記カルボン酸, メトキシ基, エトキシ基を置換した上記カルボン酸, メチルチオエーテル基を置換した上記カルボン酸, 4位にアセチルオキシ基を置換したカルボン酸類を好ましく挙げることができる。

本発明の固溶体は、一般式(1)のシアノカルボン酸系芳香族誘導体と一般式(2)のインドール環を含むシアノカルボン酸類とが、モル比で1:10~10:1の割合で混合したものから好ましく形成される。固溶体の形成は熔融物、固相あるいは適当な溶媒のなかでの混合により実施しうる。かかる溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類を好ましく挙げることができ

た。入射光源として、Nd:YAGレーザ(2kW/2Hzパルス)の1.06 $\mu$ の光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した緑色光を検知することにより行った。

#### 実施例1 固溶体の形成方法(A)

3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸2.0gと5-フェニル-2-シアノペンタジエン酸2.0gを室温でよく混合し、窒素気流下160℃にて20分静置した。混合系は一旦液状に変化し、室温に冷却することで固化し、結晶の形成が観測された。この状態で粉碎し、第2高調波の発生の測定を行ったところ、Nd-YAGレーザの第2高調波に該当する緑色の発光が観測され、その強度は尿素の約8倍程度であった。

#### 実施例2 固溶体の形成方法(B)

3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸2.0gと5-(4-ジメチルアミノフェニル)ペンタジエン酸2.0gとを室温でよく混合し、20mlのエタノールを加えて、湯浴にて加熱冷却を行い針状結晶を得た。この結晶を乳鉢でよく粉碎して、



第2高調波の発生能を測定したところ、緑色の発光が認められた。

実施例3～6

実施例1の形成方法(A)または実施例2の形成方法(B)で第1表に示すインドール誘導体(1)と芳香族誘導体(2)との固溶体を作成し、その第2高調波(SHG)発生能を調べた。

第1表

実施例	化合物(1) + 化合物(2) : 形成手法(重量比)	SHG強度
3	3-(3-インドリル)-2-シアノプロベノン酸 A + 3-(フェナンスリル)-2-シアノプロベノン酸 (1:1)	12
4	3-(3-インドリル)-2-シアノプロベノン酸 A + 3-(フェニル)-2-シアノプロベノン酸 (1:1)	4
5	3-(4-アセチルオキシインドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸 B + 3-(4-メトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸 (1:1)	5
6	3-(3-インドリル)-2-シアノプロベノン酸 A + 3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸 (1:1)	5

〔発明の効果〕

本発明のインドリルカルボン酸化合物と芳香族系からなる反転対称性のない結晶化合物は、非線形効果が大きいので、光データ処理、情報通信または光通信システムにおいて用いられる光スイッチあるいは光演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として広く利用することができる。

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前田純博

